

彩色氯化聚乙烯电缆护套胶料的研制

王飞

(兖矿集团唐村实业有限公司, 山东 济宁 273522)

摘要: 研究以氯化聚乙烯橡胶(CM)为主体材料制备彩色电缆护套胶料。结果表明, 填料采用煅烧陶土/纳米碳酸钙/超细滑石粉白色填料体系(并用比45/30/25)、硫化体系采用硫化剂DCP/助交联剂TAIC硫化体系, 制备的彩色电缆护套胶料各项性能优异, 满足使用要求。

关键词: 氯化聚乙烯橡胶; 电缆护套; 白色填料; 过氧化物硫化体系

氯化聚乙烯橡胶(CM)是一种饱和橡胶, 耐热、耐臭氧、耐酸碱、耐化学介质性能好, 挤出表面光滑, 耐油性能优异, 其耐ASTM 1#油和ASTM 2#油性能与丁腈橡胶(NBR)相当, 耐ASTM 3#油性能优于氯丁橡胶(CR), 与氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)相当, 特别适合于制备电线电缆。CM综合性能优异, 可完全或部分替代CR和NBR。经过30多年的发展, 我国CM性能基本稳定, 用量逐年上升, 发展前景十分广阔。

本工作研究以CM为主体材料制备彩色电缆护套胶料。

1 实验

1.1 主要原材料

CM, 牌号Weipren 3000, 潍坊亚星股份有限公司产品; 煅烧陶土, 苏州中材矿物材料有限公司产品; 超细滑石粉, 长兴鸿玥化工有限公司产品; 纳米碳酸钙, 山东海泽纳米材料有限公司产品; 氯化石蜡, 淄博济维泽化工有限公司产品; 抗氧化剂, 南京米兰化工有限公司产品; 氧化镁, 河北高邑某公司产品; 颜料, 山东德颜化工有限公司产品。

1.2 主要仪器和设备

X(K)-160型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; QLB型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; QP-16型橡胶冲片机, 上海化工机械四厂产品; AI-7000S型电子拉力机、M-2000型无转子硫化仪和GT-7080-S2门尼粘度计, 高铁科技股份有限公司产品。

1.3 配方

CM, 100; 填料(变品种), 100; 氧化镁, 15; 硬脂酸铅, 2; 增塑剂DOP, 20; 氯化石蜡, 15; 抗氧化剂, 1; 氧化钙, 5; 硫化剂DCP, 变量; 助交联剂TAIC, 1.2; 颜料, 1.5。

1.4 混炼工艺

CM胶料既可以在开炼机上混炼, 也可以在密炼机中混炼。由于CM为粉状, 需先将CM在70~90℃开炼机上塑炼成半透明状, 再进行混炼。

本研究胶料混炼在开炼机上进行。开炼机先预热至70~90℃, 再将CM粉末在开炼机上薄通6次, 加入氧化镁、抗氧化剂和氧化钙等小料, 混炼3~5 min后, 再分3次加入白色填料(每次加入1/3的量), 混炼至完全吃粉后加入增塑剂DOP和氯化石蜡, 混炼2~3 min后, 再加入硫化剂DCP、助交联剂TAIC和颜料, 薄通6次, 下片。

1.5 性能测试

性能测试按照相应国家或行业标准进行。

2 结果与讨论

2.1 CM性能

CM含有氯元素, 具有极佳的阻燃性能; 不含重金属, 无毒, 符合环保要求; 具有高填充性能, 可制得满足不同性能要求的产品; 加工性能好, 门尼粘度[ML(1+4)125℃]一般在50~100之间。根据工艺性能, 本研究选用牌号为Weipren 3000的CM作为彩色电缆护套胶料的主体材料, 其性能见表1。

表1 CM Weipren3000性能

项目	实测值	HG/T 2704—2010
氯含量/%	35	35 ± 2
熔融热/(J · g ⁻¹)	1.5	≤ 2.0
挥发分含量/%	0.3	≤ 0.5
灰分含量%	2.0	≤ 4.5
门尼粘度[ML(1+4) 125 °C]	72	≤ 100
硫化胶物理性能		
邵尔A型硬度/度	60	≤ 60
拉伸强度/MPa	7.5	≥ 6.0
拉伸伸长率/%	600	-

2.2 白色填料的选择

CM稳定性较好,用于彩色电缆时配合适当的白色填料,不但可以降低胶料生产成本,满足胶料加工性能和物理性能要求,还可以提高胶料的阻燃性能。彩色CM电缆护套胶料不宜添加炭黑和其他低白度的填料,常用的白色填料有白炭黑、纳米碳酸钙、超细滑石粉和煅烧陶土等。由于白炭黑会使胶料的门尼粘度快速增大,因此不采用。纳米碳酸钙可吸附CM分解产生的氯化氢分子,但会在一定程度上降低硫化胶的电性能;超细滑石粉有助于解决胶料的粘辊问题,还可使胶料挤出表面更光滑;煅烧陶土能改善混炼胶的挤出工艺性能,提高硫化胶的绝缘性,电缆护套采用蒸汽管道连续硫化,硫化时间较短,选择纳米碳酸钙、超细滑石粉和煅烧陶土3种白色填料配合使用,可以取得较好的效果。白色

填料对彩色CM电缆护套胶料性能的影响见表2。

从表2可以看出,煅烧陶土的补强性能优于超细滑石粉和纳米碳酸钙,但陶土呈微酸性,会与过氧化物产生化学反应,从而延迟自由基的产生,降低硫化速度,故须控制用量。超细滑石粉用量过大会使胶料硬化,影响加工性能。综合来看,选择并用比为45/30/25的煅烧陶土/纳米碳酸钙/超细滑石粉白色填料体系,胶料的硫化速度适中,定伸应力和拉伸强度较大,综合物理性能较好。

2.3 硫化体系的选择

硫化体系的选择对CM胶料非常重要。CM分子结构中没有双键,而与仲碳原子连接的氯原子又不具有高度反应活性,因此不宜采用传统的硫黄/促进剂硫化体系。应用较早的CM硫化体系的促进剂是硫脲类促进剂,主要为促进剂NA-22,但促进剂NA-22有致癌嫌疑,其胶料硫化速度慢,硫化时会产生难闻的气味,耐老化性能差,压缩永久变形大,在国外早已限制使用。目前比较成熟的CM硫化体系是过氧化物硫化体系,过氧化物硫化CM胶料的硫化速度较快,物理性能较好,耐热和耐油性较好,压缩永久变形小。采用过氧化物硫化时,加入助交联剂TAIC, TAC, TMPTM和HVA-2,可明显提高胶料的物理性能和耐热性能。由于过氧化物是自由基反应产生交联,酸性填料会影响自由基的生成,故此类填料用量不能过大。近年美国GEO公司和德国莱茵化

表2 白色填料对彩色CM电缆护套胶料性能的影响

项目	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方	5#配方	6#配方	7#配方
煅烧陶土/纳米碳酸钙/超细滑石粉并用比	100/0/0	0/0/100	0/100/0	60/0/40	60/40/0	0/50/50	45/30/25
硫化仪数据(165 °C)							
M_t /(dN · m)	2.73	2.92	2.97	3.58	3.80	3.47	3.76
M_{t1} /(dN · m)	17.82	20.68	21.48	23.05	25.30	23.99	25.89
t_{10} /min	0.65	0.49	0.46	0.52	0.57	0.49	0.50
t_{90} /min	13.55	11.18	9.39	10.56	11.32	10.68	11.40
硫化胶性能(165 °C × 15 min)							
邵尔A型硬度/度	75	80	68	76	74	73	76
300%定伸应力/MPa	6.3	5.5	5.8	5.5	6.0	6.0	6.7
拉伸强度/MPa	15.8	13.6	14.3	14.6	15.1	14.0	16.6
拉伸伸长率/%	520	650	580	550	550	560	490
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	10.2	9.8	8.7	9.4	9.0	8.6	9.2

注:硫化剂DCP用量为3.5份。

学公司推出了新型噻二唑硫化体系,其与胺类促进剂配合使用,硫化效果较好,但此硫化体系尚未公开,且成本较高,推广缓慢。综上所述,本研究选用硫化剂DCP/助交联剂TAIC硫化体系。硫化剂DCP用量对彩色CM电缆护套胶料性能的影响见表3。

从表3可以看出,随着硫化剂DCP用量增大,胶料拉伸强度先增大后减小。这是因为随着胶料交联密度增大,胶料形变时承受负荷的有效分子链数量增大,而断裂前每个有效分子链都能均匀承载,因而胶料拉伸强度增大并出现最大值;胶料交联密度过大时,有效网链数量减小,应力易局部集中,这

种承载的不均匀性导致胶料拉伸强度下降。综合来看,当硫化剂DCP用量为3.5份时,胶料综合物理性能较好。

2.4 电缆护套胶料性能

用煅烧陶土/纳米碳酸钙/超细滑石粉白色填料体系(并用比45/30/25)和3.5份硫化剂DCP制备的彩色电缆护套胶料物理性能见表4。

从表4可以看出,经过对填料和硫化体系的选择,制备的以CM为主体材料的彩色矿用电缆护套胶料物理性能优异,达到或完全满足GB/T 7594.7—1987要求。

表3 硫化剂DCP用量对彩色CM电缆护套胶料性能的影响

项 目	A配方	B配方	C配方	D配方	E配方	F配方
硫化剂DCP用量/份	2	2.5	3	3.5	4	4.5
硫化仪数据(165℃)						
M_I /(dN·m)	2.45	2.80	3.60	3.72	3.76	3.80
M_H /(dN·m)	20.60	23.00	25.30	25.91	25.89	26.32
t_{10} /min	0.68	0.58	0.57	0.50	0.50	0.39
t_{90} /min	12.30	11.86	11.56	11.26	11.40	11.02
硫化胶性能(165℃×15min)						
邵尔A型硬度/度	68	70	75	76	76	78
300%定伸应力/MPa	3.8	4.0	5.6	6.3	6.0	7.2
拉伸强度/MPa	9.4	12.6	14.5	15.6	15.4	15.0
拉断伸长率/%	560	520	480	460	450	380
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	10.5	9.5	9.8	9.1	8.5	7.8

注:填料为煅烧陶土/纳米碳酸钙/超细滑石粉(并用比45/30/25)。

表4 彩色电缆护套胶料物理性能

项 目	测试值	GB/T 7594.7—1987
硫化胶性能(165℃×15min)		
拉伸强度/MPa	16.6	≥11
拉断伸长率/%	490	≥200
75℃×10d热空气老化后		
拉伸强度变化率/%	+14	-25~+25
拉断伸长率变化率/%	-10	-25~+25
100℃×24h 20#机械油浸泡后		
拉伸强度变化率/%	-15	≥-40
拉断伸长率变化率/%	-12	≥-40
热延伸试验性能(200℃/0.2MPa×15min)		
负载下伸长率/%	72	≤100
拉断永久变形/%	32	≤15

3 结论

以CM为主体材料,加入白色填料煅烧陶土/纳米碳酸钙/超细滑石粉(并用比45/30/25)、采用

硫化剂DCP(3.5份)/助交联剂TAIC硫化体系,制备的彩色电缆护套胶料性能优异,满足使用要求。

Development of Colored Chlorinated Polyethylene Compounds for Cable Sheathing

Wang Fei

(Yankuang Group Tangcun Industrial Co., Ltd., JiNing 273522, China)

Abstract: The colored chlorinated polyethylene rubber (CM) compound was developed for cable sheathing. Calcined clay, nano calcium carbonate and ultrafine talc were applied as the white filler system at the ratio of 45/30/25. DCP was used as the curing agent with the co-agent TAIC. The results showed that the properties of colored cable sheath were excellent and met the application requirements.

Keywords: chlorinated polyethylene rubber; cable sheathing; white filler; peroxide curing system



信息·资讯

黑猫炭黑济宁基地开工建设

黑猫炭黑股份有限公司山东济宁基地日前举行开工仪式。黑猫炭黑济宁基地项目的总投资约18亿元,包括年产20万吨炭黑和年产8万吨高分散性白炭黑生产装置及其配套的炭黑尾气余热利用工程。该项目计划分3期建设,于2015年底建成。基地的煤焦油原料来自鲁西南和淮北等煤炭产区,产品的目标市场为山东南部、安徽及华东等省市。

鲁迪

莱茵化学计划在巴西建硫化胶囊工厂

由于越来越多的轮胎制造商为强化其核心业务将硫化胶囊生产外包,因此朗盛集团旗下的全资子公司莱茵化学公司决定在巴西费利斯港新建1家高性能硫化胶囊工厂,预计该厂硫化胶囊年产能17万条。

2年前莱茵化学公司并购了阿根廷德麦克斯(Darmex)公司,进入了硫化胶囊市场。2012年莱茵化学又收购了美国硫化胶囊公司,成为全球最大的独立硫化胶囊生产商。

国艺